



## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2002/CVG023	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/008460	International filing date (day/month/year) 31 July 2003 (31.07.2003)	Priority date (day/month/year) 02 August 2002 (02.08.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 8/02		
Applicant PEMEAS GmbH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 04 February 2004 (04.02.2004)	Date of completion of this report 12 November 2004 (12.11.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/008460

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-29 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_ 1-24 (with the fax of 16.09.04) \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_ 1 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.  
These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	8, 12-24	YES
	Claims	1-7, 9-11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****1. Documents cited**

D1: JP-A-02148570

(see in particular figures 1-3: JPO and Derwent abstract)

D2: JP-A-63170860

(see in particular figures 1 and 2; JPO and Derwent abstract).

**2. Clarity**

- 2.1 Dependent claim 12 is unclear since step D) does not specify the nature of the "treatment" of the membrane produced in step C), carried out in the presence of sufficient humidity.

**3. Abstract**

The application discloses membrane electrode units comprising two electrodes separated by a polymer electrolyte membrane. The two surfaces of the polymer electrolyte membrane are in contact partly with an electrode and partly with a polyimide layer.

The use of a polyimide layer as a sealing material and of polymer electrolyte membranes based on polyazoles prolongs the useful life of the fuel cell when it is operated at elevated temperatures.

#### 4. Novelty (PCT Article 33(2))

4.1 Document D1 discloses fuel cells comprising two electrodes which are separated by a matrix containing the electrolyte phosphoric acid (Derwent abstract, D1: figure 1). The electrodes consist of a support layer made of carbon or graphite fibres on which a catalyst layer is deposited (JPO abstract). The first side of the matrix is completely covered with the fuel electrode. The air electrode is smaller than the matrix surface, such that a part of the second side of the matrix is covered with the air electrode and the other part is covered with the insulating polyimide frame (D1: figures 1 and 2). The periphery of the electrodes is surrounded by polyimide frames welded together by a layer of melttable fluoropolymers (D1: figures 1 and 2). The arrangement increases the gas tightness of the fuel cell since the thickness of the electricity-producing components and that of the seal is virtually identical. Since document D1 does not mention the use of polymer electrolytes as a membrane and only one side of the matrix is in contact with both the electrode and the polyimide layer, claims 1-24 are novel over document D1.

4.2 Document D2 describes fuel cells having two gas diffusion electrodes which are separated by an electrolyte (D2: figure 2). The peripheral areas of the electrodes are surrounded by a laminate (D2:

figure 1). The laminate consists of a flexible material (a fluoropolymer) and a heat-resistant material (a polyimide) (Derwent abstract), the flexible layer facing the electrode. Therefore, the electrodes are in contact with the fluoropolymer, and the separator and the electrolyte are in contact with the polyimide. An arrangement of this kind prevents gas from leaking through the contact surface between the separator and the electrode and thus prevents a local heating of the electrodes. Such local heating can damage the electrodes. Since document D2 does not refer to membrane electrode units based on polymer electrolytes, claims 1-24 are novel over document D2.

## 5. Inventive step

- 5.1 The independent product claim 1 of the application solves the problem of extending the useful life of membrane electrode units based on polymer electrolyte membranes. According to the description (pages 2-4) and the independent product-method claim 12, to achieve this special polymer electrolyte membranes based on polyazoles whose electrical conductivity remains high even at elevated temperatures are needed, combined with heat stable polyimide seals. Consequently, product claim 1 does not comprise all the technical features necessary to solve the problem of interest and is therefore not inventive.

Dependent claims 2-7 and 9 concern a minor structural modification of claim 1, which would be straightforward to a person skilled in the art, especially since the resulting advantages are

readily foreseeable. Consequently, the subject matter of dependent claims 2-7 and 9 also does not involve an inventive step.

Dependent claim 8 contains all the technical features needed to solve the problem of interest, that is to say, to prolong the useful life of membrane electrode units based on polymer electrolyte membranes, and is therefore novel and inventive.

- 5.2 Document D1 is considered the prior art closest to the independent product-by-process claim 12. The distinguishing technical features are the use of polyazoles as a membrane and the fact that both surfaces of this membrane are in contact with the polyimide insulating layer. The problem to be solved is that of prolonging the useful life of the fuel cell when it is operated at elevated temperatures. Neither document D1 nor D2 offers anything to suggest this problem and this solution, and hence claim 12 is not only novel but also inventive relative to the cited prior art.

## 6. Other observations

- 6.1 Instead of the publication numbers of the patents (page 17, line 27; page 18, lines 20-29) the description cites the patent application numbers.
- 6.2 Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1 and D2 or indicate the relevant prior art disclosed therein.

## PATENT COOPERATION TREATY

Techn. Sachb. erl. SK

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

DÖRR, Klaus  
Industriepark Höchst, Geb. F 821  
65926 Frankfurt  
ALLEMAGNELuderschmidt, Schüler & Partner  
PATENTANWÄLTE

Eing.: 02. März 2004

Frist: .....

## IMPORTANT NOTICE

Date of mailing (day/month/year)

19 February 2004 (19.02.2004)

Applicant's or agent's file reference

2002/CVG023

International application No.

PCT/EP2003/008460

International filing date (day/month/year)

31 July 2003 (31.07.2003)

Priority date (day/month/year)

02 August 2002 (02.08.2002)

Applicant

CELANESE VENTURES GMBH et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

CN, EP, JP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

BR, CA, MX

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 19 February 2004 (19.02.2004) under No. WO 2004/015797

4. **TIME LIMITS** for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of **19 months** from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a demand for international preliminary examination, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Gijsbertus Beijer - Carlos Roy

Facsimile No.(41-22) 740.14.35

Telephone No.(41-22) 338.91.11

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DÖRR, Klaus

Industriepark Höchst, Geb. F 821

65926 Frankfurt

Germany

Luderschmidt, Schüler & Partner  
PATENTANWÄLTE

Eing.: 13. April 2004

Exist.:

Date of mailing (day/month/year) 30 March 2004 (30.03.2004)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 2002/CVG023	
International application No. PCT/EP2003/008460	International filing date (day/month/year) 31 July 2003 (31.07.2003)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent
<input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address PAWLIK, Jürgen Geierskopfweg 18 65931 Frankfurt Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address
<input type="checkbox"/> the nationality		
<input type="checkbox"/> the residence		
Name and Address PAWLIK, Jürgen Neu-Zeilsheim 42a 65931 Frankfurt Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.70	Authorized officer M-Chr. GUILLEMOT (Fax 338 8970) Telephone No. (41-22) 338 9838
--	---



**PCT****ANTRAG**

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP 0 8 4 6 0****31 JUL 2003**

Internationales Anmeldedatum

**31.07.03**

**EUROPEAN PATENT OFFICE**  
**PCT INTERNATIONAL APPLICATION**  
Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)  
(max. 12 Zeichen) **2002/CVG023**

**Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG**

Membran-Elektrodeneinheiten mit langer Lebensdauer

**Feld Nr. II ANMELDER**

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Celanese Ventures GmbH

65926 Frankfurt  
Deutschland☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.: (069) 305-45301

Telefaxnr.: (069) 305 45307

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten**Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER**

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

PAWLIK, Jürgen  
Geierskopfweg 18  
65931 Frankfurt  
Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder☒ Anmelder und Erfinder☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungsstaaten☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.**Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT**

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☒ Anwalt☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

DÖRR, Klaus; LUDERSCHMIDT, Wolfgang; MAI, Peter; OPPERMANN, Frank;  
RUPPRECHT, Klaus; GREIBER, K. Dieter; SCHULTHEISS, Jürgen  
Industriepark Höchst, Geb. F 821  
65926 Frankfurt  
DeutschlandTelefonnr.:  
(069) 305-45301

Telefaxnr.: (069) 305 45307

Fernschreibnr.:

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

## Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

BAURMEISTER, Jochen  
Hauptstraße 67  
65817 Eppstein  
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

PADBERG, Christoph  
Lahnstraße 2  
65195 Wiesbaden  
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ Alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

**Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAAT**

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden)

**Régionales Patent**

- ☐ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe, MZ Mosambik und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

**Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):**

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate.....      | <input type="checkbox"/> LR Liberia.....   |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien.....                          | <input type="checkbox"/> LS Lesotho.....   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien.....                          | <input type="checkbox"/> LT Litauen.....   |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich.....                        | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg.....                                       |
| <input type="checkbox"/> AU Australien.....                        | <input type="checkbox"/> LV Lettland.....  |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan.....                     | <input type="checkbox"/> MA Marokko.....   |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina.....               | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau.....                                 |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados.....                          | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar.....                                      |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien.....                         | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien.....              | <input type="checkbox"/> MN Mongolei.....  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus.....                           | <input type="checkbox"/> MW Malawi.....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada.....                 | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko.....                               |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Schweiz und Liechtenstein.....  | <input type="checkbox"/> MZ Mosambik.....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China.....                  | <input type="checkbox"/> NO Norwegen.....  |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica.....                        | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland.....                                      |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba.....                              | <input type="checkbox"/> PL Polen.....   |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik.....             | <input type="checkbox"/> PT Portugal.....  |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland.....                       | <input type="checkbox"/> RO Rumänien.....  |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark.....                          | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation.....                            |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica.....                          | <input type="checkbox"/> SD Sudan.....   |
| <input type="checkbox"/> EE Estland.....                           | <input type="checkbox"/> SE Sweden.....  |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien.....                           | <input type="checkbox"/> SG Singapur.....  |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland.....                          | <input type="checkbox"/> SI Slowenien.....                                       |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich.....            | <input type="checkbox"/> SK Slowakei.....  |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada.....                           | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone.....                                    |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien.....                          | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan.....                                   |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana.....                             | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan.....                                    |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia.....                            | <input type="checkbox"/> TR Türkei.....  |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatia.....                           | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago.....                             |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn.....                            | <input type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania.....                    |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien.....                        | <input type="checkbox"/> UA Ukraine.....   |
| <input type="checkbox"/> IL Israel.....                            | <input type="checkbox"/> UG Uganda.....  |
| <input type="checkbox"/> IN Indien und „Black Box“-Anmeldung.....  | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika.....       |
| <input type="checkbox"/> IS Island.....                            |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan.....                  | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan.....                                      |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia.....                             | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam.....  |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan.....                       | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien.....                                     |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea..... | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika.....                                       |
|  | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe.....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea.....         |  |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan.....                        |  |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia.....                       |  |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka.....                         |  |

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingeht.)

**Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRÜCHE**☐ Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.

Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist der frühere Anmeldung eine:		
		ationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: * regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile(1) 2. August 2002 (02.08.2002)	10235360.3	DE		
Zeile(2)				
Zeile(3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

\* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

**Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE**

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)  
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr): Aktenzeichen: Staat(oder regionales Amt):

ISA/

**Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE**

Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag - 4  
Beschreibung(ohne Sequenzprotokollteil): 29  
Ansprüche: 3  
Zusammenfassung: 1  
Zeichnungen: 1  
Sequenzprotokollteil der Beschreibung

Blattzahl insgesamt: 38

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
2. ☐ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
3. ☒ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 42486
4. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
5. ☐ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
6. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
7. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
8. ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
9. ☐ Sonstige (einzeln auflühren):

Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):

Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird; deutsch

**Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS**

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Luderschmidt, Schüler & Partner



Dr. Klaus Dörr

Zusammenschluß Nr. 141

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	Vom Anmeldeamt auszufüllen 31 JUL 2003	2. Zeichnungen <input checked="" type="checkbox"/> eingegangen: <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	31.07.03	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:		
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA/	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben	

Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:

Vom Internationalen Büro auszufüllen

## Zusatzfeld

*Wenn dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.*

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:

Unterschriften der Anmelder

(i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.

Jochen BAURMEISTER

(ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.

Jürgen PAWLIK

(iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.

Christoph PADBERG

(iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.

(v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.

(vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als fünf früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.

2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.

## Zusatzfeld

Wenn dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:
- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
- (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
- (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
- (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
- (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
- (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als fünf früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.

Unterschriften der Anmelder

Jochen BAURMEISTER

Jürgen PAWLIK

Christoph PADBERG

## Patentansprüche

1. Membran-Elektroden-Einheit aufweisend zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß auf den beiden Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran, die in Kontakt mit den Elektroden stehen, jeweils eine Polyimid-Schicht vorgesehen ist.
2. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Polyimid-Schicht im Bereich von 5 µm bis 1000 µm liegt.
3. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyimid-Schichten, die sich auf der Polymer-Elektrolyt-Membran befinden, jeweils einen Rahmen bilden.
4. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei Elektroden eine elektrochemisch aktive Fläche aufweisen, deren Größe mindestens 2 cm<sup>2</sup> beträgt.
5. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Polyimid-Schichten mit Fluorpolymeren beschichtet ist.
6. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Fluorpolymeren eine Dicke von mindestens 0,5 µm aufweist.
7. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer FEP ist.
8. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran Polyazole umfaßt.
9. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran mit einer Säure dotiert ist.
10. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran mit Phosphorsäure dotiert ist.
11. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-% beträgt.

12. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch ein Verfahren erhältlich ist umfassend die Schritte
- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion;
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode;
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren;
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit bis diese selbsttragend ist.
13. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierungsgrad zwischen 3 und 50 beträgt.
14. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Elektroden aus einem kompressiblen Material ist.
15. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Polyimid-Schichten mit mindestens einer der Elektroden in Kontakt steht.
16. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran vollständig von den zwei Elektroden und den Polyimid-Schichten bedeckt sind.
17. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche von Polyimid-Schicht und der Elektrode mindestens 5 mm<sup>2</sup> beträgt.
18. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche kleiner oder gleich 100%, bezogen auf die elektrochemisch aktive Fläche, ist.
19. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche der Elektrode mit Fluorpolymer versehen ist.



20. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwei Polyimid-Schichten über die Membran hinaus erstrecken und flächig miteinander in Kontakt stehen.
21. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 19, daß die zwei Polyimid-Schichten miteinander verschweißt sind.
22. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei Polyimid-Schichten mit elektrisch leitenden Separatorplatten in Kontakt stehen.
23. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran vollständig von den zwei Elektroden und den Polyimid-Schichten bedeckt sind.
24. Brennstoffzelle aufweisend mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.

Rec'd PCT/PTO 02 FEB 2005

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 16 NOV 2004

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 2002/CVG023	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/08460	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31.07.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02.08.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M8/02		
Anmelder PEMEAS GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  04.02.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  12.11.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Götz, H Tel. +49 89 2399-6928  

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

1-29 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-24 eingegangen am 16.09.2004 mit Telefax

**Zeichnungen, Blätter**

1 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,        Nr.:
- ☐ Zeichnungen,     Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/08460

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung                |   |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-24<br>Nein: Ansprüche             |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 8,12-24<br>Nein: Ansprüche 1-7,9-11 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-24<br>Nein: Ansprüche:           |

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Zitierte Dokumente**

D1: JP-A-02148570

(siehe vor allem Figuren 1 - 3: JPO und Derwent Zusammenfassung)

D2: JP-A-63170860

(siehe vor allem Figuren 1 und 2; JPO und Derwent Zusammenfassung)

**2. Klarheit**

2.1 Der abhängige Anspruch 12 ist unklar, da die Art der "Behandlung" in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit in Schritt D) der in Schritt C) gebildeten Membran nicht genannt wird.

**3. Zusammenfassung**

Die Anmeldung offenbart Membran-Elektrodeneinheiten, die zwei Elektroden getrennt durch eine Polymerelektrolytmembran aufweisen. Die beiden Oberflächen der Polymerelektrolytmembran stehen zum Teil mit einer Elektrode und zum Teil mit einer Polyimidschicht in Kontakt. Die Verwendung einer Polyimidschicht als Dichtungsmaterial und von Polymerelektrolytmembranen basierend auf Polyazolen verlängert die Lebensdauer der Brennstoffzelle beim Betreiben bei höheren Temperaturen.

**4. Neuheit, Artikel 33(2) PCT**

4.1 Dokument D1 offenbart Brennstoffzellen umfassend zwei Elektroden getrennt durch eine Matrix, die den Elektrolyten Phosphorsäure enthält (Derwent Zusammenfassung, Patentschrift: Figur 1). Die Elektroden bestehen aus einer Trägerschicht aus Kohlenstoff oder Graphitfasern auf die eine Katalysatorschicht aufgebracht ist (JPO Zusammenfassung). Die erste Seite der Matrix ist komplett mit der Brennstoffelektrode bedeckt. Die Lufterlektrode ist kleiner als die Matrixoberfläche, wodurch ein Teil der zweiten Seite der Matrix mit der Lufterlektrode und der andere mit dem isolierenden Polyimidrahmen bedeckt ist (Patentschrift: Figuren 1 und 2). Die Peripherie der Elektroden ist von Polyimidrahmen umgeben, die durch eine Schicht schmelzbarer Fluorpolymere miteinander verschweißt sind (Patentschrift: Figuren 1 und 2). Die Anordnung erhöht die Gasdichtheit der Brennstoffzelle, da die Dicke der Elektrizität erzeugenden Komponente und der Abdichtung nahezu identisch sind. Da das Dokument D1 nicht die Verwendung von Polymerelektrolyten als Membran erwähnt und nur eine Seite der Matrix sowohl mit der Elektrode als auch mit der Polyimidschicht in Kontakt steht, sind die Ansprüche 1-24 neu gegenüber Dokument D1.

4.2 Dokument D2 beschreibt Brennstoffzellen, umfassend zwei Gasdiffusionselektroden, die durch einen Elektrolyten getrennt sind (Patentschrift: Figur 2). Die Randbereiche der Elektroden sind mit einem Laminat umgeben (Patentschrift: Figur 1). Das Laminat besteht aus einem flexiblen Material, ein Fluorpolymer, und einem hitzebeständigen Material, ein Polyimid (Derwent Zusammenfassung), wobei die flexible Schicht der Elektrode zugewandt ist. Somit sind die Elektroden in Kontakt mit dem Fluorpolymer und der Separator und der Elektrolyt mit dem Polyimid. Eine derartige Anordnung verhindert einen Gasaustritt durch die Kontaktfläche zwischen Separator und Elektrode und damit eine lokale Erhitzung der Elektroden. Diese lokale Erhitzung kann zu Schäden an den Elektroden führen. Da das Dokument D2 sich nicht auf Membran-Elektroden-Einheiten basierend auf Polymerelektrolyten bezieht, sind die Ansprüche 1-24 neu gegenüber Dokument D2.

## **5. Erfinderische Tätigkeit**

5.1 Der unabhängige Produktanspruch 1 der Anmeldung löst das Problem einer Verlängerung der Lebensdauer von Membran-Elektroden-Einheiten basierend auf Polymerelektrolytmembranen. Gemäß der Beschreibung (Seiten 2-4) und dem unabhängigen Produkt-Verfahrensanspruch 12 sind hierzu spezielle, auf Polyazolen basierende Polymerelektrolytmembranen nötig, die auch bei hohen Temperaturen noch eine hohe elektrische Leitfähigkeit zeigen, kombiniert mit hitzestabilen

Polyimiddichtungen. Der Produktanspruch 1 enthält somit nicht alle technischen Merkmale, die zur Lösung der vorliegenden Aufgabe notwendig sind und ist somit nicht erfinderisch.

Der abhängigen Ansprüche 2-7 und 9 betreffen eine geringfügige bauliche Änderung des Anspruchs 1, die im Rahmen dessen liegt, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres abzusehen sind. Folglich liegt auch dem Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2-7 und 9 keine erfinderische Tätigkeit zugrunde.

Der abhängige Anspruch 8 enthält alle technischen Merkmale, die zur Lösung der vorliegenden Aufgabe, der Verlängerung der Lebensdauer von Membran-Elektroden-Einheiten basierend auf Polymerelektrolytmembranen, nötig sind, und ist somit neu und erfinderisch.

5.2 Dokument D1 wird als nächster Stand der Technik für den unabhängigen Produkt-Prozeß Anspruch 12 gesehen. Die unterscheidenden technischen Merkmale sind Verwendung von Polyazolen als Membran und daß beide Oberflächen dieser Membran in Kontakt mit der Polyimid-Isolationsschicht stehen. Das zu lösende Problem ist die Verlängerung der Lebensdauer der Brennstoffzelle beim Betreiben bei höheren Temperaturen. Hinweise zu diesem Problem und dieser Lösung enthalten weder die Dokumente D1 noch D2, wodurch Anspruch 12 nicht nur neu sondern auch erfinderisch im Licht des zitierten Standes der Technik ist.

## **6. Weitere Anmerkungen**

6.1 Anstelle der Nummern der Veröffentlichung der Patente (Seite 17, Zeile 27; Seite 18, Zeile 20 - 29) sind die Nummern der Patentanmeldungen zitiert worden.

6.2 Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1 und D2 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

## Patentansprüche

1. Membran-Elektroden-Einheit aufweisend zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß auf den beiden Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran, die in Kontakt mit den Elektroden stehen, jeweils eine Polyimid-Schicht vorgesehen ist.
2. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Polyimid-Schicht im Bereich von 5 µm bis 1000 µm liegt.
3. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyimid-Schichten, die sich auf der Polymer-Elektrolyt-Membran befinden, jeweils einen Rahmen bilden.
4. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei Elektroden eine elektrochemisch aktive Fläche aufweisen, deren Größe mindestens 2 cm<sup>2</sup> beträgt.
5. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Polyimid-Schichten mit Fluorpolymeren beschichtet ist.
6. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Fluorpolymeren eine Dicke von mindestens 0,5 µm aufweist.
7. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer FEP ist.
8. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran Polyazole umfaßt.
9. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran mit einer Säure dotiert ist.
10. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran mit Phosphorsäure dotiert ist.
11. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-% beträgt.



12. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch ein Verfahren erhältlich ist umfassend die Schritte
- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion;
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode;
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren;
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit bis diese selbsttragend ist.
13. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierungsgrad zwischen 3 und 50 beträgt.
14. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Elektroden aus einem kompressiblen Material ist.
15. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Polyimid-Schichten mit mindestens einer der Elektroden in Kontakt steht.
16. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran vollständig von den zwei Elektroden und den Polyimid-Schichten bedeckt sind.
17. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche von Polyimid-Schicht und der Elektrode mindestens 5 mm<sup>2</sup> beträgt.
18. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche kleiner oder gleich 100%, bezogen auf die elektrochemisch aktive Fläche, ist.
19. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche der Elektrode mit Fluoropolymer versehen ist.

20. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwei Polyimid-Schichten über die Membran hinaus erstrecken und flächig miteinander in Kontakt stehen.
21. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 19, daß die zwei Polyimid-Schichten miteinander verschweißt sind.
22. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei Polyimid-Schichten mit elektrisch leitenden Separatorplatten in Kontakt stehen.
23. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran vollständig von den zwei Elektroden und den Polyimid-Schichten bedeckt sind.
24. Brennstoffzelle aufweisend mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.

REPLACED  
ART 34 AMBT

008460

Claims

1. A membrane electrode assembly comprising two electrochemically active electrodes separated by a polymer electrolyte membrane, characterized in that there is a polyimide layer on each of the two surfaces of the polymer electrolyte membrane that are in contact with the electrodes.
2. The membrane electrode assembly of claim 1, characterized in that the thickness of the polyimide layer is in the range from 5  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ .
3. The membrane electrode assembly of claim 1 or 2, characterized in that the polyimide layers on the polymer electrolyte membrane each form a frame.
4. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that the two electrodes have an electrochemically active area whose size is at least 2  $\text{cm}^2$ .
5. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that at least one of the polyimide layers is coated with fluoropolymers.
6. The membrane electrode assembly of claim 5, characterized in that the layer of fluoropolymer has a thickness of at least 0.5  $\mu\text{m}$ .
7. The membrane electrode assembly of claim 5 or 6, characterized in that the fluoropolymer is FEP.
8. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that the polymer electrolyte membrane comprises polyazoles.
9. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that the polymer electrolyte membrane is doped with an acid.
10. The membrane electrode assembly of claim 9, characterized in that the polymer electrolyte membrane is doped with phosphoric acid.
11. The membrane electrode assembly of claim 10, characterized in that the concentration of the phosphoric acid is at least 50 by weight %.

12. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that the membrane is obtainable by a method comprising the steps of
- A) mixing one or more aromatic tetraamino compounds with one or more aromatic carboxylic acids and/or esters thereof containing at least two acid groups per carboxylic acid monomer, or mixing one or more aromatic and/or heteroaromatic diaminocarboxylic acids in polyphosphoric acid to form a solution and/or dispersion,
  - B) applying a layer using the mixture according to step A) to a support or to an electrode,
  - C) heating the sheetlike structure/layer obtainable according to step B) under inert gas to temperatures of up to 350°C, preferably up to 280°C, to form the polyazole polymer,
  - D) treating the membrane formed in step C) (until it is self-supporting).
13. The membrane electrode assembly of claim 10, 11 or 12, characterized in that the degree of doping is between 3 and 50.
14. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that at least one of the electrodes is made of a compressible material.
15. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that at least one of the polyimide layers is in contact with at least one of the electrodes.
16. The membrane electrode assembly of claim 15, characterized in that the surfaces of the polymer electrolyte membrane are completely covered by the two electrodes and the polyimide layers.
17. The membrane electrode assembly of claim 15 or 16, characterized in that the contact area between polyimide layer and electrode is at least 5 mm<sup>2</sup>.
18. The membrane electrode assembly of claim 17, characterized in that the contact area is less than or equal to 100%, based on the electrochemically active area.
19. The membrane electrode assembly of one or more of claims 15 to 18, characterized in that the contact area of the electrode is provided with

REPLACED BY  
ART 34 AMDT

fluoropolymer.

20. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that the two polyimide layers extend beyond the membrane and are in flat contact with one another.
21. The membrane electrode assembly of claim 19, that the two polyimide layers are welded to one another.
22. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that the two polyimide layers are in contact with electrically conducting separator plates.
23. The membrane electrode assembly of one or more of the preceding claims, characterized in that the surfaces of the polymer electrolyte membrane are covered completely by the two electrodes and the polyimide layers.
24. A fuel cell comprising at least one membrane electrode assembly according to one or more of claims 1 to 23.

523,463

Rec'd PCT/PTO 02 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/015797 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/02, 8/24

BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Hauptstrasse 67,  
65817 Eppstein (DE). PADBERG, Christoph [DE/DE];  
Lahnstrasse 2, 65195 Wiesbaden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008460

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Juli 2003 (31.07.2003)

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.  
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,  
MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 35 360.3 2. August 2002 (02.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926  
Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAWLIK, Jürgen  
[DE/DE]; Geierskopfweg 18, 65931 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/015797 A1

(54) Title: MEMBRANE ELECTRODE UNIT COMPRISING A POLYIMIDE LAYER

(54) Bezeichnung: MEMBRAN-ELEKTRODENEINHEIT MIT POLYIMIDSCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to membrane electrode units comprising two electrochemically active electrodes which are separated by means of a polymer electrolyte membrane. A polyimide layer is provided on the two surfaces of the polymer electrolyte membrane, which are in contact with the electrodes. The inventive membrane electrode units can be used especially for producing fuel cells with particularly high long-term stability.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Membran-Elektroden-Einheiten aufweisend zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt werden, wobei auf den beiden Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran, die in Kontakt mit den Elektroden stehen, jeweils eine Polyimid-Schicht vorgesehen ist. Die vorliegende Membran-Elektroden-Einheiten können insbesondere zur Herstellung von Brennstoffzellen dienen, die eine besonders hohe Langzeitstabilität aufweisen.

## Beschreibung

### MEMBRAN-ELEKTRODENEINHEIT MIT POLYIMIDSCHICHT

Die vorliegende Erfindung betrifft Membran-Elektrodeneinheiten mit langer Lebensdauer, aufweisend zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt.

In Polymer-Elektrolyt-Membran(PEM)-Brennstoffzellen werden heute als protonenleitende Membranen fast ausschließlich sulfonsäuremodifizierte Polymere eingesetzt. Dabei finden überwiegend perfluorierte Polymere Anwendung. Prominentes Beispiel hierfür ist Nafion™ von DuPont de Nemours, Willmington USA. Für die Protonenleitung ist ein relativ hoher Wassergehalt in der Membran erforderlich, der typischerweise bei 4 – 20 Molekülen Wasser pro Sulfonsäuregruppe liegt. Der notwendige Wassergehalt, aber auch die Stabilität des Polymers in Verbindung mit saurem Wasser und den Reaktionsgasen Wasserstoff und Sauerstoff, limitiert die Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzellenstacks auf 80 – 100 °C. Höhere Betriebstemperaturen können ohne einen Verlust an Leistung der Brennstoffzelle nicht realisiert werden. Bei Temperaturen, die für ein gegebenes Druckniveau, oberhalb des Taupunktes von Wasser liegen, trocknet die Membran komplett aus, und die Brennstoffzelle liefert keine elektrische Energie mehr, da der Widerstand der Membran auf so hohe Werte steigt, daß kein nennenswerter Stromfluß mehr erfolgt.

Eine Membran-Elektroden-Einheit mit integrierter Dichtung, die auf der zuvor dargelegten Technologie beruht, wird beispielsweise in US 5,464,700 beschrieben. Dabei sind im äußeren Bereich der Membran-Elektroden-Einheit, auf den nicht durch die Elektroden abgedeckten Flächen der Membran Filme aus Elastomeren vorgesehen, die zugleich die Dichtung zu den Bipolarplatten und zum Außenraum darstellen.

Durch diese Maßnahme kann eine Ersparnis an sehr kostspieligen Membranmaterial erzielt werden. Weitere Vorteile, die durch diesen Aufbau erzielt werden, beziehen sich auf die Kontamination der Membran. Eine Verbesserung der Langzeitstabilität wird in US 5,464,700 nicht dargestellt. Dies ergibt sich auch aus den sehr niedrigen Betriebstemperaturen. In der Beschreibung der in US 5,464,700 dargelegten Erfindung wird darauf hingewiesen, daß die Betriebstemperatur der Zelle auf bis 80 °C beschränkt ist. Elastomere sind auch in der Regel nur für Dauergebrauchstemperaturen bis 100 °C geeignet. Höhere Einsatztemperaturen

sind mit Elastomeren nicht zu erreichen. Die hierin beschriebene Technik ist also für Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen über 100 °C nicht geeignet.

Aus systemtechnischen Gründen sind aber höhere Betriebstemperaturen als 100 °C in der Brennstoffzelle wünschenswert. Die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis ist bei hohen Betriebstemperaturen wesentlich besser.

Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Bei hohen Betriebstemperaturen steigt die Toleranz der Katalysatoren gegenüber den CO-Verunreinigungen.

Des weiteren entsteht Wärme beim Betrieb von Brennstoffzellen. Eine Kühlung dieser Systeme auf unter 80°C kann jedoch sehr aufwendig sein. Je nach Leistungsabgabe können die Kühlvorrichtungen wesentlich einfacher gestaltet werden.

Um diese Temperaturen zu erreichen, werden im allgemeinen Membranen mit neuen Leitfähigkeitsmechanismen verwendet. Ein Ansatz hierfür ist der Einsatz von Membranen, die ohne den Einsatz von Wasser eine elektrische Leitfähigkeit zeigen. Die erste erfolgversprechende Entwicklung in diese Richtung ist in der Schrift WO96/13872 dargelegt.

In dieser Schrift wird auch eine erste Methode zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten beschrieben. Dabei werden zwei Elektroden auf die Membran gepreßt, die nur jeweils einen Teil der beiden Hauptflächen der Membran abdecken. Auf den verbleibenden freien Teil der Hauptflächen der Membran wird in der Zelle eine PTFE-Dichtung gedrückt, so daß die Gasräume von Anode und Kathode gegeneinander und gegen die Umgebung abgedichtet sind. Jedoch wurde festgestellt, daß eine derart hergestellte Membran-Elektroden-Einheiten nur bei sehr kleinen Zellflächen von 1 cm<sup>2</sup> eine hohe Haltbarkeit hat. Werden größere Zellen, insbesondere mit einer Fläche von mindestens 10 cm<sup>2</sup> hergestellt, so ist die Haltbarkeit der Zellen bei Temperaturen von größer 150°C auf weniger als 100 Stunden begrenzt.

Eine weitere Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird in der Druckschrift JP-A-2001-196082 offenbart. Hierin wird eine Elektroden-Membran-Einheit dargestellt, die mit



einer Polyimid-Dichtung versehen ist. Problematisch an diesem Aufbau ist jedoch, daß zur Abdichtung zwei Membranen notwendig sind, zwischen denen ein Dichtring aus Polyimid vorgesehen ist. Da die Dicke der Membran aus technischen Gründen möglichst gering gewählt werden muß, ist die Dicke des Dichtrings zwischen den beiden in JP-A-2001-196082 beschriebenen Membranen äußerst begrenzt. In Langzeitversuchen wurde festgestellt, daß ein derartiger Aufbau ebenfalls nicht über einen Zeitraum von mehr als 1000 Stunden stabil ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher verbesserte Membran-Elektroden-Einheiten und Brennstoffzellen bereitzustellen, die eine besonders hohe Lebensdauer aufweisen.

Die Brennstoffzellen sollten insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C eingesetzt werden können und ohne zusätzliche Brenngasbefeuchtung auskommen. Insbesondere sollten die Membran-Elektroden-Einheiten permanenten oder wechselnden Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode widerstehen können.

Des weiteren war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Membran-Elektroden-Einheit zur Verfügung zu stellen, die einfach und kostengünstig hergestellt werden kann.

Gelöst werden die zuvor genannten Aufgaben durch Membran-Elektroden-Einheit aufweisend zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt werden, wobei auf den beiden Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran, die in Kontakt mit den Elektroden stehen, jeweils eine Polyimid-Schicht vorgesehen ist.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete Polymer-Elektrolyt-Membranen sind an sich bekannt. Im allgemeinen werden hierfür Membranen eingesetzt, die Säuren umfassen, wobei die Säuren kovalent an Polymere gebunden sein können. Des weiteren kann ein flächiges Material mit einer Säure dotiert werden, um eine geeignete Membran zu bilden

Als flächige Materialien können beispielsweise Polymerfolien, insbesondere Folien umfassend basische Polymere, die auch als Blend mit anderen Polymeren vorliegen können, eingesetzt werden. Des weiteren können als flächiges Material auch chemisch inerte Träger, vorzugsweise keramische Werkstoffen, insbesondere Siliziumcarbid (SiC) wie sie in US-A-4017664 und US-A-4695518 beschrieben sind,

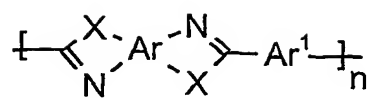
eingesetzt werden. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind diese Materialien nach einer Dotierung mit Säure zum Transport von Protonen nach dem Grotthus Mechanismus befähigt (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Als mit Mineralsäure dotierte basische Polymermembran kommen nahezu alle bekannten Polymermembranen in Betracht, bei denen die Protonen transportiert werden können. Hierbei sind Säuren bevorzugt, die Protonen ohne zusätzliches Wasser, z.B. mittels des sogenannten Grotthus Mechanismus, befördern können.

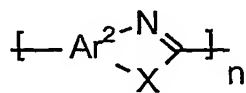
Als basisches Polymer im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein basisches Polymer mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Wiederholungseinheit verwendet.

Die Wiederholungseinheit im basischen Polymer enthält gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffatom. Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

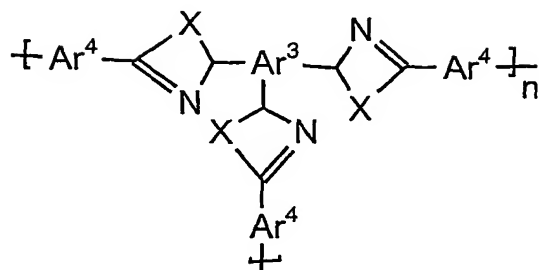
Eine besonders bevorzugte Gruppe von basischen Polymeren stellen Polyazole dar. Ein basisches Polymer auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



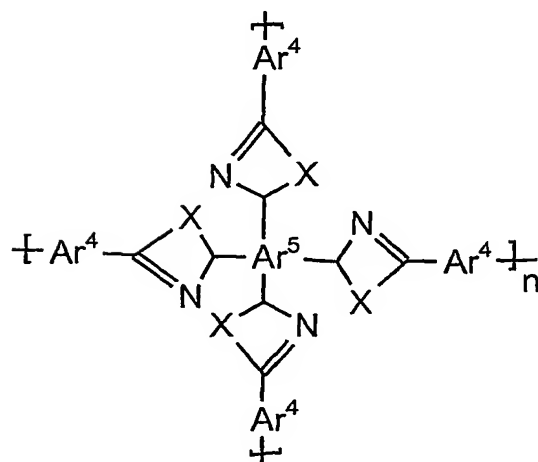
(I)



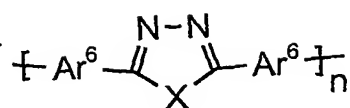
(II)



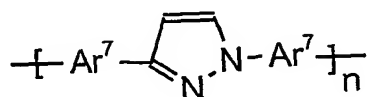
(III)



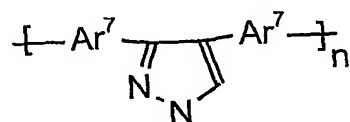
(IV)



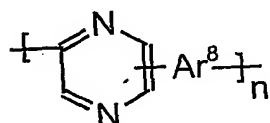
(V)



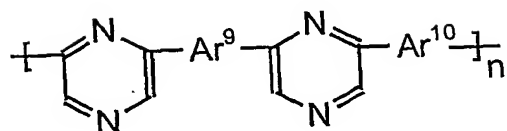
(VI)



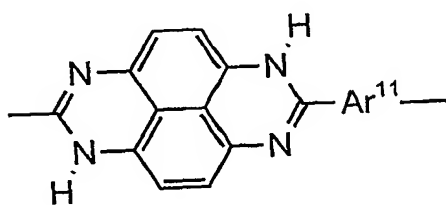
(VII)



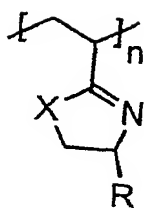
(VIII)



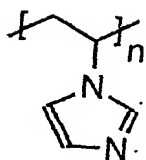
(IX)



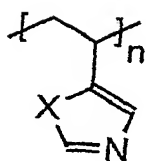
(X)



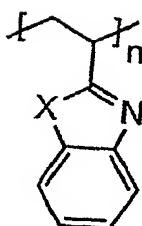
(XI)



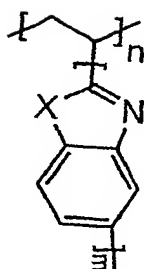
(XII)



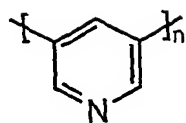
(XIII)



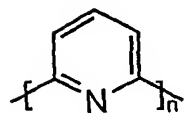
(XIV)



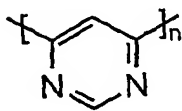
(XV)



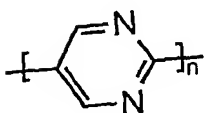
(XVI)



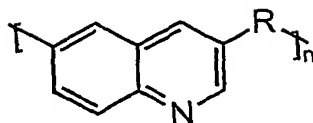
(XVII)



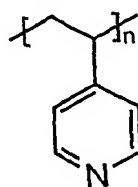
(XVIII)



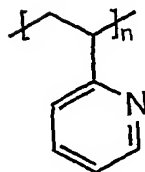
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht mit der Maßgabe, dass R in Formel XX eine divalente Gruppe ist und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

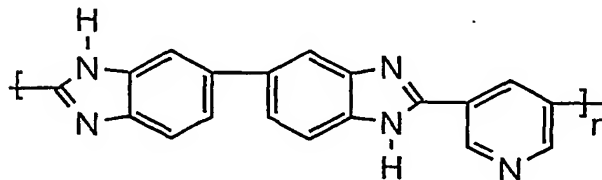
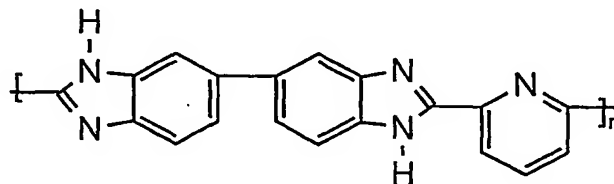
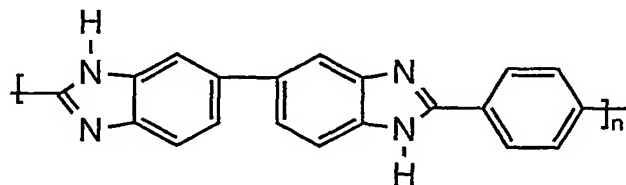
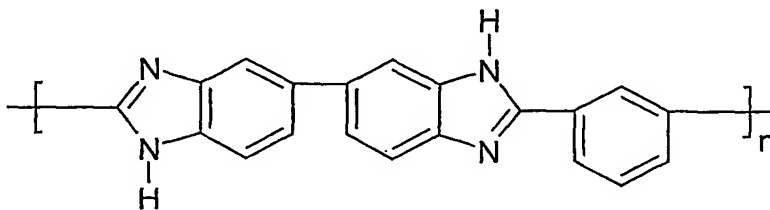
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

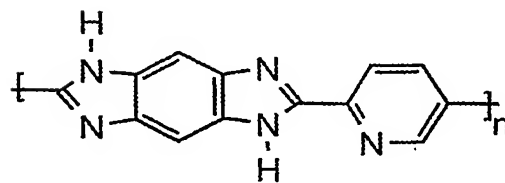
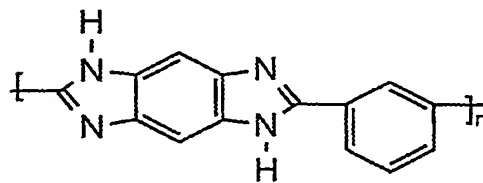
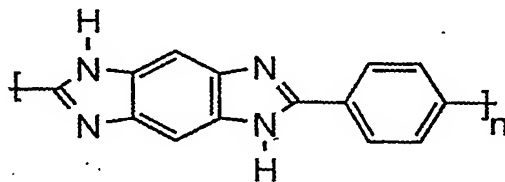
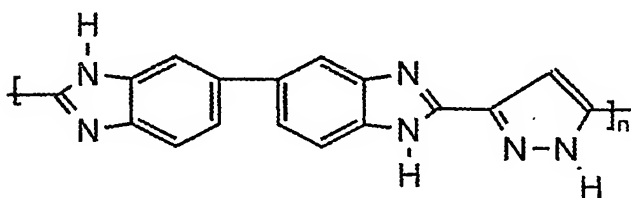
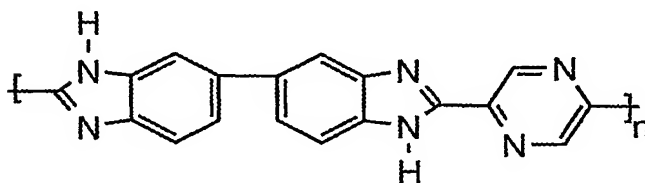
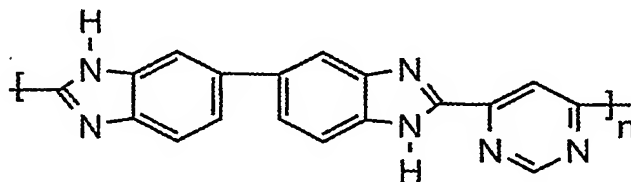
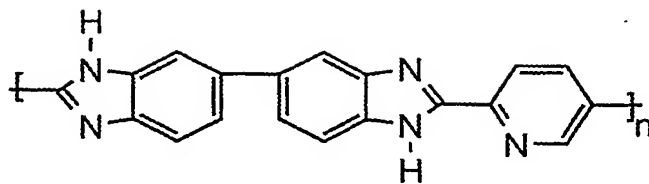


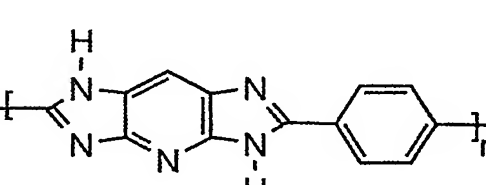
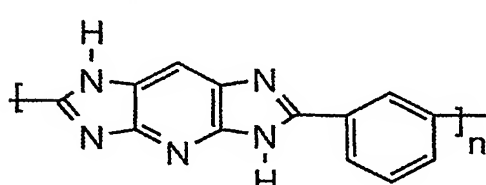
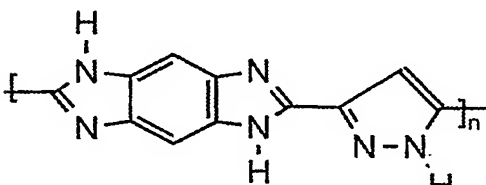
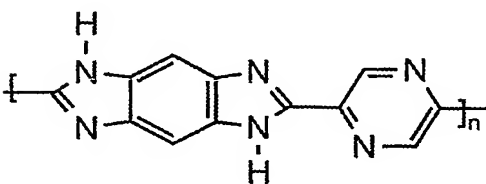
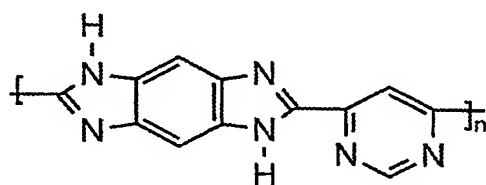
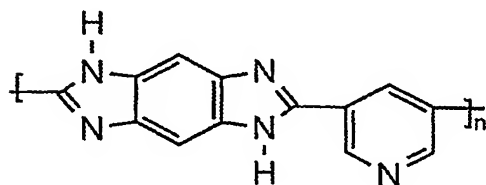
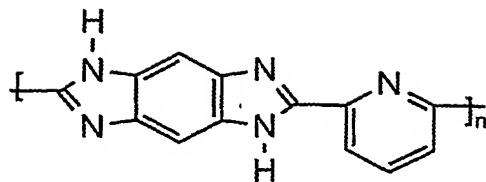
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

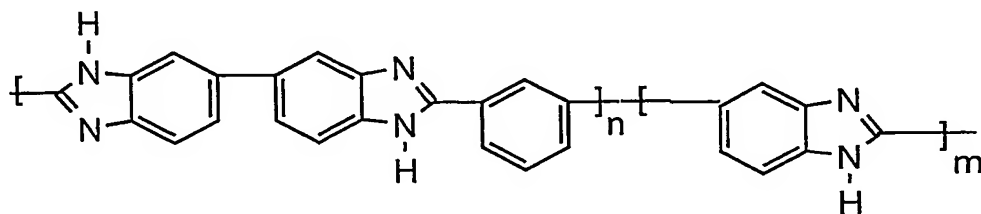
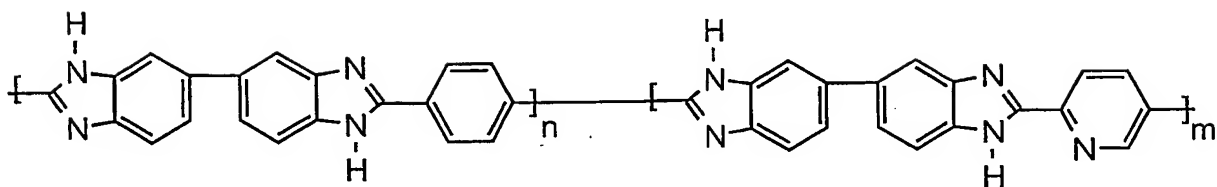
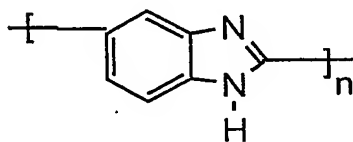
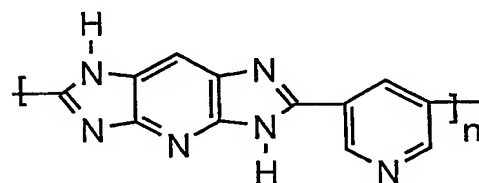
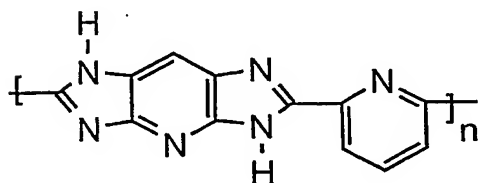
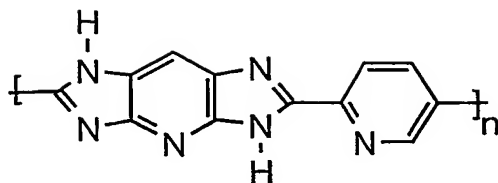
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen

sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,8 bis 10 dl/g, insbesondere 1 bis 10 dl/g.

Die Herstellung derartiger Polyazole ist bekannt, wobei ein oder mehrere aromatische Tetra-Amino-Verbindungen mit ein oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, in der Schmelze zu einem Präpolymer umgesetzt werden. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Das pulverförmige Präpolymer wird üblich in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert.

Zu den bevorzugten aromatischen Carbonsäuren gehören unter anderem Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfaßt gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenylsäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tri-, tetra-carbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid),

(2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren um Diaminbenzoesäure und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesem Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-

Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Zu den bevorzugten aromatische Tetra-Amino-Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bevorzugte Polybenzimidazole sind unter dem Handelsnamen ®Celazole von Celanese AG kommerziell erhältlich.

Neben den vorstehend genannten Polymeren kann auch ein Blend das weitere Polymere enthält eingesetzt werden. Die Blendkomponente hat dabei im Wesentlichen die Aufgabe die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und die Materialkosten zu verringern. Eine bevorzugte Blendkomponente ist dabei Polyethersulfon wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10052242.4 beschrieben.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das Polyazol in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Zur Entfernung von Lösemittelresten kann die so erhaltene Folie mit einer Waschflüssigkeit behandelt werden. Vorzugsweise ist diese Waschflüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B.  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ) und Gemische derselben eingesetzt.

Insbesondere werden C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkohole, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Ketone, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Ester, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gemische derselben eingesetzt. Von diesen Flüssigkeiten ist Wasser besonders bevorzugt.

Nach dem Waschen kann die Folie getrocknet werden, um die Waschflüssigkeit zu entfernen. Die Trocknung erfolgt in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der gewählten Behandlungs-Flüssigkeit. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungsflüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

Durch die zuvor beschriebene Reinigung der Polyazolfolie von Lösungsmittelresten verbessern sich überraschend die mechanischen Eigenschaften der Folie. Diese Eigenschaften umfassen insbesondere den E-Modul, die Reißfestigkeit und die Bruchzähigkeit der Folie.

Zusätzlich kann der Polymerfilm weitere Modifizierungen, beispielsweise durch Vernetzung wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10110752.8 oder in WO 00/44816 aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die eingesetzte Polymerfolie aus einem basischen Polymer und mindestens einer Blendkomponente zusätzlich einem Vernetzer wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10140147.7 beschrieben.

Anstelle der mittels klassischer Verfahren hergestellten Polymerfolien können auch die polyazolhaltigen Polymermembranen wie in den deutschen Patentanmeldungen Nr. 10117686.4, 10144815.5, 10117687.2 beschrieben, eingesetzt werden.

Die Dicke der Polyazolfolien kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt die Dicke der Polyazolfolie vor einer Dotierung mit Säure im Bereich von 5 µm bis 2000 µm, besonders bevorzugt 10 µm bis 1000 µm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Um eine Protonen-Leitfähigkeit zu erzielen, werden diese Folien mit einer Säure dotiert. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren.



Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der Polyazolfolie beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 30, insbesondere zwischen 5 und 18, bevorzugt.

Besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Hierbei werden im allgemeinen hochkonzentrierte Säuren eingesetzt. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt die Konzentration der Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dotierungsmittels.

Des weiteren können dotierte Polyazolfolien auch durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte

- I) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- II) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
- III) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt II) auf einem Träger und
- IV) Behandlung der in Schritt III) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Des weiteren können dotierte Polyazolfolien durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung

- und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
  - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).

Die in Schritt A) einzusetzenden aromatischen bzw. heteroaromatischen Carbonsäure- und Tetra-Amino-Verbindungen wurden zuvor beschrieben.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000  $\mu m$ , vorzugsweise zwischen 30 und 3500  $\mu m$ , insbesondere zwischen 50 und 3000  $\mu m$ .

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei. Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

Gemäß Schritt C) wird das in Schritt B) erhaltene flächige Gebilde auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C und besonders bevorzugt im Bereich von 200°C bis 250°C erhitzt. Die in Schritt C) einzusetzenden Inertgase sind in der Fachwelt bekannt. Zu diesen gehören insbesondere Stickstoff sowie Edelgase, wie Neon, Argon, Helium.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 2000 µm, insbesondere zwischen 20 und 1500 µm, die selbsttragend ist. Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter

definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der Polymermembran einstellbar. Die Konzentration der Phosphorsäure wird als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Durch das Verfahren umfassend die Schritte A) bis D) können Membranen mit einer besonders hohen Phosphorsäurekonzentration erhalten werden. Bevorzugt ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (I), beispielsweise Polybenzimidazol) zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 12 und 40. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Gemäß einer Abwandlung des zur beschriebenen Verfahrens, bei dem dotierte Polyazolfolien durch die Verwendung von Polyphosphorsäure hergestellt werden, kann die Herstellung dieser Folien auch durch ein Verfahren erfolgen umfassend die Schritte

- 1) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-

Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,

- 2) Lösen des gemäß Schritt 1) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- 3) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt 2) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren .
- 4) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt 3) auf einem Träger und
- 5) Behandlung der in Schritt 4) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die unter den Punkten 1) bis 5) dargestellten Verfahrensschritten wurden zuvor für die Schritte A) bis D) näher erläutert, wobei hierauf, insbesondere im Hinblick auf bevorzugte Ausführungsformen Bezug genommen wird.

Eine Membran, insbesondere eine Membran auf Basis von Polyazolen, kann durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit weist auf beiden Oberflächen

der Polymer-Elektrolyt-Membran, die in Kontakt mit den Elektroden stehen, eine Polyimid-Schicht auf, die zumindest partiell die Oberflächen der Membran bedeckt, die nicht mit den Elektroden in Kontakt stehen. Im allgemeinen wird durch die Polyimid-Schichten mindestens 80% der von den Elektroden freien Fläche der Membran bedeckt.

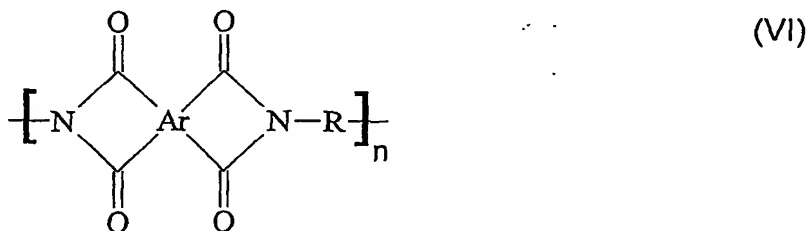
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran vollständig von den zwei Elektroden und den Polyimid-Schichten bedeckt.

Polyimide sind in der Fachwelt bekannt. Diese Polymere weisen Imid-Gruppen als wesentliche Struktureinheiten der Hauptkette auf und sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup> Ed. on CD-ROM, 1998, Keyword Polyimides beschrieben.

Zu den Polyimiden gehören auch Polymere, die neben Imid- auch Amid- (Polyamidimide), Ester- (Polyesterimide) u. Ether-Gruppen (Polyetherimide) als Bestandteile der Hauptkette enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbare Polyimide zeigen vorzugsweise eine Dauergebrauchstemperatur von mindestens 190°C, bevorzugt mindestens 220°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C gemessen nach MIL-P-46112B, paragraph 4.4.5.

Bevorzugte Polyimide weisen wiederkehrende Einheiten der Formel (VI) auf,



worin der Rest Ar die zuvor genannte Bedeutung hat und der Rest R eine Alkylgruppe oder eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatome darstellt. Bevorzugt stellt der Rest R eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe dar, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylketon, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen, Thiadiazol und

Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten. Der Index *n* deutet an, daß die wiederkehrenden Einheiten Teil von Polymeren darstellen.

Derartige Polyimide sind kommerziell unter den Handelsnamen ®Kapton, ®Vespel, ®Toray und ®Pyralin von DuPont sowie ®Ultem von GE Plastics und ®Upilex von Ube Industries erhältlich.

Die Dicke der Polyimid-Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 5 µm bis 1000 µm, insbesondere 10 µm bis 500 µm und besonders bevorzugt 25 µm bis 100 µm.

Die sich auf der Polymer-Elektrolyt-Membran befindlichen Polyimid-Schichten können jeweils einen Rahmen bilden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können die Polyimid-Schichten mit Fluorpolymeren versehen werden. Hierdurch kann überraschend die Langzeitstabilität der MEAs verbessert werden.

Geeignete Fluorpolymere sind in der Fachwelt bekannt. Hierzu gehören unter anderem Polyfluortetraethylen (PTFE) und Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP). Die sich auf der Polyimid-Schicht befindliche Schicht aus Fluorpolymeren weist im allgemeinen eine Dicke von mindestens 0,5 µm, insbesondere von mindestens 2,5 µm auf. Diese Schicht kann zwischen der Polymer-Elektrolyt-Membran und der Polyimid-Schicht vorgesehen sein. Des weiteren kann die Schicht auch auf der von der Polymer-Elektrolyt-Membran abgewandten Seite aufgebracht sein. Darüber hinaus können beide Oberflächen der Polyimid-Schicht mit einer Schicht aus Fluorpolymeren versehen sein.

Mit Fluorpolymeren versehene Polyimid-Folien, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind kommerziell unter dem Handelsnamen ®Kapton FN von DuPont erhältlich.

Die zwei Polyimid-Schichten können sich über die Polymer-Elektrolyt-Membran hinaus erstrecken und flächig miteinander in Kontakt stehen. Die miteinander in Kontakt stehenden Flächen der Polyimid-Schichten können hierbei verschweißt werden. Eine derartige Verbindung kann insbesondere durch zumindest ein Schicht aus Fluorpolymeren erleichtert werden.

Die zwei Polyimid-Schichten stehen üblich mit elektrisch leitenden Separatorplatten

in Kontakt, die typisch mit Strömungsfeldrinnen auf den den Elektroden zugewandten Seiten versehen sind, um die Verteilung von Reaktantenfluiden zu ermöglichen. Die Separatorplatten werden üblich aus Graphit oder aus leitfähigem, wärmebeständigen Kunststoff gefertigt.

Eine erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit weist zwei elektrochemisch aktive Elektroden auf. Der Begriff „elektrochemisch aktiv“ bezeichnet, daß die Elektroden in der Lage sind die Oxidation von  $H_2$  und die Reduktion von  $O_2$  zu katalysieren. Diese Eigenschaft kann durch Beschichtung der Elektroden mit Platin und/oder Ruthenium erzielt werden. Der Begriff Elektrode bedeutet, daß das Material eine Elektronenleitfähigkeit aufweist, wobei die Elektrode wahlweise eine Edelmetallschicht aufweisen kann, ohne hierauf beschränkt zu sein. Derartige Elektroden sind bekannt und beispielsweise in US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 beschrieben. Üblich werden hierfür flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt. Zu diesen gehören beispielsweise Graphitfaser-Papiere, Kohlefaser-Papiere, Graphitgewebe und/oder Papiere, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden.

Die elektrochemisch aktive Fläche der Elektroden bezeichnet die Fläche, die mit der Polymer-Elektrolyt-Membran in Kontakt steht und an der die zuvor dargelegten Redoxreaktionen stattfinden können. Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Bildung von besonders großen elektrochemisch aktiven Flächen. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt die Größe dieser elektrochemisch aktiven Fläche mindestens  $2\text{ cm}^2$ , insbesondere mindestens  $5\text{ cm}^2$  und bevorzugt mindestens  $10\text{ cm}^2$ , ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann mindestens eine der Elektroden aus einem kompressiblen Material bestehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein kompressibles Material durch die Eigenschaft gekennzeichnet, daß die Elektrode ohne Verlust ihrer Integrität durch Druck auf die Hälfte, insbesondere auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Dicke gepreßt werden kann.

Diese Eigenschaft weisen im allgemeinen Elektroden aus Graphitgewebe und/oder Papier, das durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurde, auf.

Überraschend kann die Langzeitstabilität der Membran-Elektroden-Einheit verbessert werden, indem mindestens eine der Polyimid-Schichten mit mindestens einer der Elektroden in Kontakt steht. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform



stehen beide Polyimid-Schichten mit jeweils einer Elektrode in Kontakt. Hierbei kann die Polyimid-Schicht zwischen der Membran und der Elektrode angeordnet sein. Des weiteren kann die Polyimidschicht auch mit der Oberfläche in Kontakt stehen, die von der Membran abgewandt ist.

Im allgemeinen beträgt die Kontaktfläche von Polyimid-Schicht und der Elektrode mindestens  $0,2 \text{ mm}^2$ , insbesondere mindestens  $5 \text{ mm}^2$  ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Die obere Grenze der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Polyimid-Schicht ergibt sich aus wirtschaftlichen Überlegungen. Vorzugsweise ist die Kontaktfläche kleiner oder gleich 100%, insbesondere kleiner oder gleich 80% und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 60%, bezogen auf die elektrochemisch aktive Fläche.

Hierbei kann die Polyimid-Schicht über die Kantenflächen in Kontakt mit der Elektrode stehen. Die Kantenflächen sind die Flächen, die aus der Dicke der Elektrode bzw. der Polyimid-Schicht und der jeweiligen Länge bzw. Breite dieser Schichten gebildet werden.

Vorzugsweise steht die Polyimid-Schicht mit der Elektrode über die Oberfläche in Kontakt, die über die Länge und die Breite der Polyimid-Schicht bzw. der Elektrode definiert wird.

Diese Kontaktfläche der Elektrode kann mit Fluorpolymer versehen werden, um die Haftung zwischen Polyimidschicht und Elektrode zu verbessern.

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit ist dem Fachmann offensichtlich. Im allgemeinen werden die verschiedenen Bestandteile der Membran-Elektroden-Einheit übereinandergelegt und durch Druck und Temperatur miteinander verbunden. Im allgemeinen wird bei einer Temperatur im Bereich von  $10^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$ , insbesondere  $20^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ$  und mit einem Druck im Bereich von 1 bis 1000 bar, insbesondere von 3 bis 300 bar laminiert.

Eine bevorzugte Ausführungsform kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß zunächst ein Rahmen aus einem Polyimidfilm gefertigt wird. Dieser Rahmen wird anschließend auf eine konfektionierte, mit einem Katalysator, beispielsweise Platin, beschichtete Elektrode gelegt, wobei der Rahmen mit der Elektrode überlappt. Die Überlappung beträgt im allgemeinen 0,2 bis 5 mm. Auf den Polymerfilmrahmen wird nun ein Metallblech gelegt, das dieselbe Form und Dimensionen hat, wie der Polymerfilm, d.h. das die freie Elektrodenfläche nicht

abdeckt. Hierdurch kann die Polymermaske und der darunter liegende Teil der Elektrode zu einem innigen Verbund verpreßt werden, ohne daß die elektrochemisch aktive Fläche der Elektrode beschädigt wird. Durch das Metallblech wird der Polyimid-Rahmen mit der Elektrode unter den zuvor genannten Bedingungen laminiert.

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit wird eine Polymer-Elektrolyt-Membran zwischen zwei der zuvor erhaltenen Polyimidrahmen-Elektroden-Einheiten gelegt. Anschließend wird ein Verbund durch Druck und Temperatur erzeugt.

Die fertige Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist nach dem Abkühlen betriebsbereit und kann in einer Brennstoffzelle verwendet werden.

Besonders überraschend wurde festgestellt, daß erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheiten aufgrund ihrer Dimensionstabilität bei schwankenden Umgebungstemperaturen und Luftfeuchtigkeit problemlos gelagert oder versendet werden können. Auch nach längerer Lagerung oder nach Versand an Orte mit deutlich unterschiedlichen klimatischen Bedingungen stimmen die Dimensionen der MEA problemlos für den Einbau in Brennstoffzellenstacks. Die MEA muß für einen externen Einbau dann vor Ort nicht mehr konditioniert werden, was die Herstellung der Brennstoffzelle vereinfacht und Zeit und Kosten spart.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen MEAs ist, daß sie den Betrieb der Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120 °C ermöglichen. Dies gilt für gasförmige und flüssige Brennstoffe, wie z.B. Wasserstoff enthaltende Gase, die z.B. in einem vorgeschalteten Reformierungsschritt aus Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Als Oxidanz kann dabei z.B. Sauerstoff oder Luft verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen MEAs ist, daß sie beim Betrieb oberhalb 120 °C auch mit reinen Platinkatalysatoren, d.h. ohne einen weiteren Legierungsbestandteil, eine hohe Toleranz gegen Kohlenmonoxid aufweisen. Bei Temperaturen von 160 °C kann z.B. mehr als 1 % CO im Brenngas enthalten sein, ohne daß dies zu einer merklichen Reduktion der Leistung der Brennstoffzelle führt.

Die erfindungsgemäßen MEAs können in Brennstoffzellen betrieben werden, ohne daß die Brenngase und die Oxidanten trotz der möglichen hohen Betriebstemperaturen nicht befeuchtet werden müssen. Die Brennstoffzelle arbeitet dennoch stabil und die Membran verliert ihre Leitfähigkeit nicht. Dies vereinfacht das

gesamte Brennstoffzellensystem und bringt zusätzliche Kostenersparnisse, da die Führung des Wasserkreislaufs vereinfacht wird. Weiter wird hierdurch auch das Verhalten bei Temperaturen unterhalb 0 °C des Brennstoffzellensystems verbessert.

Die erfindungsgemäßen MEAs erlauben überraschend, daß die Brennstoffzelle problemlos auf Raumtemperatur und darunter abgekühlt werden kann und danach wieder in Betrieb genommen werden kann, ohne an Leistung zu verlieren. Herkömmliche auf Phosphorsäure basierende Brennstoffzellen müssen dagegen auch beim Abschalten des Brennstoffzellensystems immer auf einer Temperatur oberhalb 80 °C gehalten werden, um eine irreversible Schädigung zu vermeiden.

Des weiteren zeigen die MEAs der vorliegenden Erfindung eine sehr hohe Langzeitstabilität. Es wurde festgestellt, daß eine erfindungsgemäße Brennstoffzelle über lange Zeiten z.B. mehr als 5000 Stunden bei Temperaturen von mehr als 120 °C mit trockenen Reaktionsgasen kontinuierlich betrieben werden kann, ohne daß eine merkliche Leistungsdegradation feststellbar ist (vgl. Figur 1). Die dabei erzielbaren Leistungsdichten sind auch nach einer derartig langen Zeit sehr hoch.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen MEAs kostengünstig und einfach hergestellt werden.

Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

## Patentansprüche

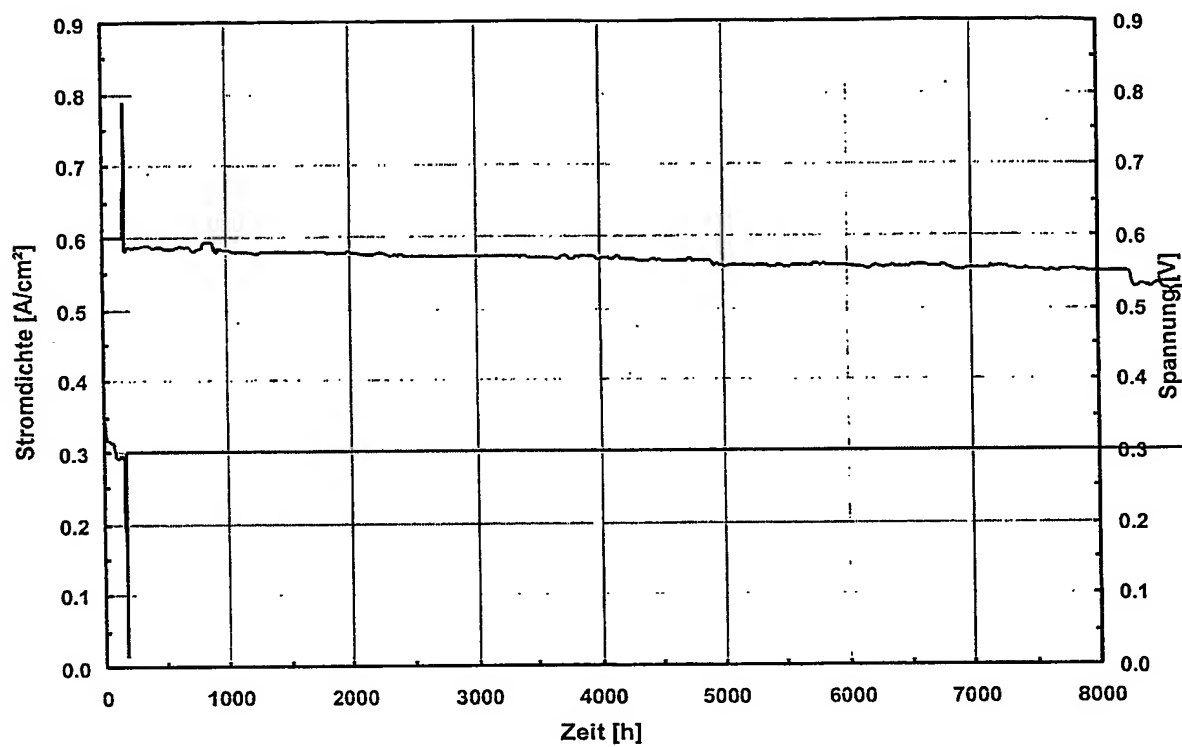
1. Membran-Elektroden-Einheit aufweisend zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß auf den beiden Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran, die in Kontakt mit den Elektroden stehen, jeweils eine Polyimid-Schicht vorgesehen ist.
2. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Polyimid-Schicht im Bereich von 5 µm bis 1000 µm liegt.
3. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyimid-Schichten, die sich auf der Polymer-Elektrolyt-Membran befinden, jeweils einen Rahmen bilden.
4. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei Elektroden eine elektrochemisch aktive Fläche aufweisen, deren Größe mindestens 2 cm<sup>2</sup> beträgt.
5. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Polyimid-Schichten mit Fluorpolymeren beschichtet ist.
6. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Fluorpolymeren eine Dicke von mindestens 0,5 µm aufweist.
7. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer FEP ist.
8. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran Polyazole umfaßt.
9. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran mit einer Säure dotiert ist.

10. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymer-Elektrolyt-Membran mit Phosphorsäure dotiert ist.
11. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-% beträgt.
12. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch ein Verfahren erhältlich ist umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
  - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
  - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).
13. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierungsgrad zwischen 3 und 50 beträgt.
14. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Elektroden aus einem kompressiblen Material ist.
15. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Polyimid-Schichten mit mindestens einer der Elektroden in Kontakt steht.
16. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran vollständig von den zwei Elektroden und den Polyimid-Schichten bedeckt sind.
17. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch

gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche von Polyimid-Schicht und der Elektrode mindestens 5 mm<sup>2</sup> beträgt.

18. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche kleiner oder gleich 100%, bezogen auf die elektrochemisch aktive Fläche, ist.
19. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktfläche der Elektrode mit Fluorpolymer versehen ist.
20. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwei Polyimid-Schichten über die Membran hinaus erstrecken und flächig miteinander in Kontakt stehen.
21. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 19, daß die zwei Polyimid-Schichten miteinander verschweißt sind.
22. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei Polyimid-Schichten mit elektrisch leitenden Separatorplatten in Kontakt stehen.
23. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran vollständig von den zwei Elektroden und den Polyimid-Schichten bedeckt sind.
24. Brennstoffzelle aufweisend mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.

Figur 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/08460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 H01M8/02 H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 014, no. 394 (E-0969),  24 August 1990 (1990-08-24)  -&amp; JP 02 148570 A (HITACHI LTD),  7 June 1990 (1990-06-07)  abstract  &amp; DATABASE WPI  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 1990220066  "Fuel cell with phosphoric acid  electrolyte-its in which circumferences of  electrode and matrix are formed by heat  melting film and non-heat melting film"  ((HITA) HITACHI LTD)  abstract</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1,3,5,9,  10,15,  16,20-24</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2003

Date of mailing of the international search report

12/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, H



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/08460

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 435 (E-683), 16 November 1988 (1988-11-16) -&amp; JP 63 170860 A (HITACHI LTD), 14 July 1988 (1988-07-14) abstract &amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1988238314 "Fuel cell electrode structure-has fluoro resin film and polyimide plastic sheet covering electrode end to form thermal insulating air interlayer" ((HITA) HITACHI LTD) abstract</p> <p>---</p>	<p>1,3,5, 15,16, 19,20, 22-24</p>
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 055 (E-481), 20 February 1987 (1987-02-20) -&amp; JP 61 216253 A (HITACHI LTD), 25 September 1986 (1986-09-25) abstract</p> <p>-----</p>	<p>1-24</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08460

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 02148570	A	07-06-1990	JP	2564634 B2	18-12-1996
JP 63170860	A	14-07-1988	JP	1923451 C	25-04-1995
			JP	6050641 B	29-06-1994
JP 61216253	A	25-09-1986	NONE		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01M8/02 H01M8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 394 (E-0969), 24. August 1990 (1990-08-24) -&amp; JP 02 148570 A (HITACHI LTD), 7. Juni 1990 (1990-06-07) Zusammenfassung &amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1990220066 "Fuel cell with phosphoric acid electrolyte-its in which circumferences of electrode and matrix are formed by heat melting film and non-heat melting film" ((HITA) HITACHI LTD) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	<p>1,3,5,9, 10,15, 16,20-24</p>



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, H

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ERGEBENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 435 (E-683), 16. November 1988 (1988-11-16) -&amp; JP 63 170860 A (HITACHI LTD), 14. Juli 1988 (1988-07-14) Zusammenfassung &amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1988238314 "Fuel cell electrode structure-has fluoro resin film and polyimide plastic sheet covering electrode end to form thermal insulating air interlayer" ((HITA) HITACHI LTD) Zusammenfassung</p> <p>----</p>	<p>1,3,5, 15,16, 19,20, 22-24</p>
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 055 (E-481), 20. Februar 1987 (1987-02-20) -&amp; JP 61 216253 A (HITACHI LTD), 25. September 1986 (1986-09-25) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	<p>1-24</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 03/08460

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 02148570	A	07-06-1990	JP	2564634 B2	18-12-1996
JP 63170860	A	14-07-1988	JP	1923451 C	25-04-1995
			JP	6050641 B	29-06-1994
JP 61216253	A	25-09-1986	KEINE		